



#6

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Kaz et al.

Application No.: 10/087,448

Filed: March 1, 2002

For: **PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MULTI-LAYER ELECTRODE OR  
ELECTRODE ASSEMBLY AND GASEOUS DIFFUSION ELECTRODE**

**BOX MISSING PARTS**  
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail, postage prepaid, in an envelope addressed to BOX MISSING PARTS, Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on June 12, 2002.

By:

Carol Prentice

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT(S)**  
**PURSUANT TO 35 U.S.C. 119**

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Applicants' counterpart German application:

**German patent application no. 101 12 232.2 filed March 7, 2001**

upon which Applicants' claim for priority is based.

Applicants respectfully request the Examiner to acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Barry R. Lipsitz  
Attorney for Applicant(s)  
Registration No. 28,637  
755 Main Street, Bldg. 8  
Monroe, CT 06468  
(203) 459-0200

Date: June 12, 2002

ATTORNEY DOCKET NO.: HOE-680

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

101 12 232.2

**Anmeldetag:**

07. März 2001

**Anmelder/Inhaber:**

Deutsches Zentrum für Luft- und Raum-  
fahrt eV, Köln/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung einer mehr-  
schichtigen Elektrode oder Elektroden-  
verbundeinheit und Gasdiffusionselektrode

**IPC:**

H 01 M, C 25 B

**Bemerkung:**

Der Firmensitz der Anmelderin war bei Einreichung  
dieser Patentanmeldung Bonn/DE

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. März 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Stück

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Anmelder:  
Deutsches Zentrum für  
Luft- und Raumfahrt e.V.  
Sitz: 53175 Bonn

## B E S C H R E I B U N G

### Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit und Gasdiffusionselektrode

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit.

Ferner betrifft die Erfindung eine Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht aufweist.

Mehrschichtige Elektroden bzw. Elektrodenverbundeinheiten werden beispielsweise in Brennstoffzellen oder bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der Einsatz als Sauerstoffverzehrelektrode bei der HCl-Elektrolyse.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit auf einfache und insbesondere kostengünstige Weise herstellen läßt.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Dadurch, daß erfindungsgemäß Walzverfahren und Sprühverfahren kombiniert werden, kann auf die Verwendung von Halbzeug bei der Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit verzichtet werden. Die einem Halbzeug entsprechende Struktur wird erfindungsgemäß selbst hergestellt.

Durch die Kombination von Walzen und Aufsprühen lassen sich die Vorteile dieser Verfahren jeweils ausnutzen und es lassen sich dann die einzelnen aufgewalzten bzw. aufgesprühten Schichten getrennt voneinander kombinieren.

Es ist beispielsweise aus dem Stand der Technik bekannt, eine Trägerstruktur mittels eines Kohlegewebes oder eines Kohlevlieses zu bilden. Derartige Materialien sind aber relativ teuer. Erfindungsgemäß läßt sich beispielsweise eine Trägerstruktur durch Aufwalzen von Kohlenstoffpartikeln auf einen Träger ausbilden, was erheblich kostengünstiger ist als die Verwendung eines Kohlegewebes oder Kohlevlieses. Bei dem Träger kann es sich insbesondere um ein Trägerband oder ein Trägernetz handeln.

Durch Aufsprühen einer Funktionsschicht wie beispielsweise einer Sperrschicht und/oder einer Reaktionsschicht lassen sich die Eigenschaften der mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit gezielt einstellen, wobei eine Eigenschaftsoptimierung hinsichtlich der unterschiedlichen Schichten durchführbar ist, da unterschiedliche Herstellungsverfahren für getrennte Schichten vorgesehen sind.

Günstig ist es, wenn das Pulver zur Bildung der weiteren Funktionsschicht trocken aufgesprüht wird. Solche trockenen

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Sprühverfahren lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe von einer oder mehreren Sprühdüsen durchführen.

Um zusätzlich zur mechanischen Fixierung eine thermische Fixierung einer Schicht zu bewirken, ist es günstig, wenn eine Aufwalzung einer Schicht mittels einer oder mehrerer beheizter Walzen erfolgt. Dadurch kann auch eine Sprühschicht, auf welche eine weitere Schicht aufgewalzt wird, thermisch fixiert werden.

Auf kostengünstige Weise läßt sich eine Trägerstruktur bilden bzw. ein Träger verwenden, der aus Edelstahl, vergoldetem Edelstahl, aus versilbertem Nickel, insbesondere wenn die hergestellte Elektrode mit alkalischen Medien verwendet wird, oder aus Titan hergestellt ist. Da es sich um metallische Materialien handelt, sind diese zum einen einfach verarbeitbar, beispielsweise von einem Band abrollbar, und andererseits elektrisch leitfähig. Der Träger kann auch aus einem nicht leitfähigen Material hergestellt sein, welches mit einem leitfähigen Werkstoff wie Kohlenstoff beschichtet wird oder wurde.

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Reaktionsschicht. Beispielsweise wird eine Trägerstruktur durch Aufwalzen eines Kohlenstoffpulvers auf ein Trägernetz gebildet und auf diese Trägerstruktur dann anschließend eine Reaktionsschicht aufgesprüht. Die Herstellung der Trägerstruktur läßt sich dann auf kostengünstige Weise durchführen, wobei die Reaktionsschicht dünn aufsprühbar ist. Da die Reaktionsschicht ein in der Regel teures Katalysatormaterial voraussetzt, läßt sich mittels

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

des dünnen Aufsprühens ebenfalls die Herstellung kostengünstig durchführen. Bei dem Pulvermaterial zur Bildung der Reaktionsschicht durch Aufsprühen handelt es sich insbesondere um ein kohlegeträgertes Katalysatormaterial wie Platin oder andere Edelmetalle. Der Kohleträger stellt ein elektrisch leitendes Material dar, welches kostengünstig und auf einfache Weise verarbeitbar ist.

Bei einer weiteren alternativen oder zusätzlichen Variante einer Ausführungsform ist eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Sperrschicht. Bei dem Einsatz von Elektroden oder Elektrodenverbundeinheiten in Elektrolysezellen mit flüssigen Elektrolyten kann das Problem des Elektrolytdurchbruchs entstehen, wenn in den Elektrolysezellen ein hoher hydrostatischer Druck herrscht. Durch die Sperrschicht läßt sich ein solcher Elektrolytdurchbruch verhindern, wobei durch die Aufsprühung die Sperrschicht sich dünn ausbilden läßt.

Zur Gewährleistung der Sperrwirkung ist es vorteilhaft, wenn zur Bildung einer Sperrschicht ein Gemisch aus Kohle und einem hydrophobierenden Material verwendet wird, wobei eben das hydrophobierende Material die Sperrwirkung bezüglich des Elektrolytdurchbruchs erhöht. Andererseits werden durch das Aufsprühen einer dünnen Schicht die elektrochemischen Eigenschaften einer entsprechenden Elektrode im wesentlichen nicht verändert.

Ein vorteilhaftes hydrophobierendes Material ist PTFE (Polytetrafluorethylen).

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Sehr gute Ergebnisse haben sich erhalten lassen, wenn die Sperrschicht aus einem Kohlenstoff/PTFE-Gemisch eine Flächendichte im Bereich zwischen  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  und  $1 \text{ mg/cm}^2$  aufweist und insbesondere in der Größenordnung von  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  liegt. Bei entsprechend hergestellten Gasdiffusionselektroden hat sich die Elektrodenleistung um 100 % gegenüber sperrschichtfreien Elektroden oder mit einer Sperrschichtfolie versehenen Elektroden verbessert.

Bei einer Variante einer Ausführungsform wird eine Trägerstruktur zum Tragen insbesondere einer Reaktionsschicht durch Aufwalzen von Kohlepulver auf den Träger hergestellt. Dadurch läßt sich auf kostengünstige Weise eine Trägerstruktur ausbilden, insbesondere wenn als Träger ein Trägernetz aus Edelstahl, versilbertem Nickel oder Titan eingesetzt wird.

Um ein sicheres Haften des Kohlepulvers an dem Träger zu gewährleisten und die Haftung der Kohleteilchen in der Schicht zu sichern, ist es vorteilhaft, wenn das Kohlepulver mit einem Bindemittel vermischt aufgewalzt wird. Als Bindemittel kann ein hydrophobierendes Material wie PTFE verwendet werden, so daß gleichzeitig die Trägerstruktur auch eine Sperrwirkung bezüglich eines Elektrolytdurchbruchs aufweist.

Weiterhin kann dem aufzuwalzenden Material ein Porenbildner wie Ammoniumhydrogenkarbonat oder Zitronensäure zugemischt werden, um so entsprechend definiert die Struktur der Trägerstruktur einzustellen.

Insbesondere ist es vorgesehen, daß die Zusammensetzung des aufzuwalzenden Materials und/oder die Partikelgröße darin

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

und/oder ein Anpreßdruck beim Aufwalzen eingestellt wird, um eine definiert aufgebaute Schicht optimiert für die spezielle Anwendung zu erhalten.

Zur Bildung einer Elektrodenverbundeinheit beispielsweise zur Verwendung in Membranbrennstoffzellen kann dann die Trägerstruktur mit einer Membran verbunden werden. Günstigerweise wird dabei dann auf die Trägerstruktur und/oder auf die Membran vor deren Verbindung eine Funktionsschicht aufgesprüht, bei der es sich insbesondere um eine Reaktionsschicht mit einem katalytisch aktiven Material wie Platin handelt. Durch die Aufsprühung läßt sich diese Funktionsschicht dünn ausbilden, um insbesondere Materialkosten zu sparen. Es lassen sich dann auch die Trägerstruktur mit einer eventuell aufgespritzten Funktionsschicht und die Membran mit einer eventuell aufgesprühten Funktionsschicht auf einfache Weise zusammenbringen und verbinden, wobei dann die Funktionsschicht zwischen der Trägerstruktur und der Membran liegt.

Bei einer Variante eines Ausführungsbeispiels ist es vorgesehen, daß vor der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auf eine Verbindungsseite der Membran und eine gegenüberliegende Seite der Membran eine Funktionsschicht und insbesondere eine Reaktionsschicht aufgesprüht wird. Auf diese Weise läßt sich schnell und kostengünstig eine Elektrodenverbundeinheit als Elektroden-Membran-Einheit herstellen.

Es kann vorgesehen sein, daß die jeweilige Aufsprühung gleichzeitig erfolgt, so daß die Herstellung vereinfacht ist.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Insbesondere handelt es sich bei der Funktionsschicht um eine Reaktionsschicht mit einem katalytisch aktiven Material.

Auf einfache Weise läßt sich die Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran, wobei mindestens eine von diesen mit einer Reaktionsschicht versehen ist, durch Aufwalzung herstellen. Sind die entsprechenden Walzen beheizt, dann läßt sich neben einer thermischen Fixierung der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auch eine thermische Fixierung der Reaktionsschicht an der Trägerstruktur und/oder der Membran erreichen.

Zur Bildung einer Elektroden-Membran-Einheit insbesondere für eine Brennstoffzelle ist es vorteilhaft, wenn mit der Trägerstruktur-Membran-Verbindung eine weitere Trägerstruktur verbunden wird. Es läßt sich damit auf beiden Seiten der Membran eine katalytisch aktive Reaktionsschicht anordnen, welche entweder auf die Membran oder auf die jeweilige Trägerstruktur aufgesprüht wird. Vorteilhafterweise wird die weitere Trägerstruktur zur Bildung der Elektroden-Membran-Einheit aufgewalzt.

Günstig ist es, wenn die weitere Trägerstruktur im wesentlichen gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird. Die weitere Trägerstruktur weist ja im wesentlichen die gleiche Funktion auf wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird, so daß sich auf einfache Weise die Elektroden-Membran-Einheit herstellen läßt. Günstig ist es dazu auch, wenn die weitere Trägerstruktur im wesentlichen auf die gleiche Weise hergestellt wird wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Vorteilhafterweise wird eine solchermaßen gebildete Elektroden-Membran-Einheit für eine Brennstoffzelle eingesetzt.

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist es vorgesehen, daß die erste Schicht eine aufgewalzte Reaktionsschicht ist. Auf diese aufgewalzte Reaktionsschicht wird dann anschließend eine Sperrschicht aufgesprüht, um die Gefahr eines Elektrolyt-durchbruchs zu vermeiden.

Es kann weiterhin vorgesehen sein, daß, sofern der Träger nicht leitend ist, auf diesen eine Kontaktschicht aufgesprüht wird, wobei insbesondere für die Kontaktschicht im wesentlichen das gleiche Material wie für die Sperrschicht verwendet wird.

Eine derartige Elektrode, bei der es sich insbesondere um eine Gasdiffusionselektrode handelt, läßt sich auf einfache Weise herstellen, wenn die Sperrschicht und die Kontaktschicht gleichzeitig aufgesprüht werden.

Es kann auch noch vorgesehen sein, daß eine Membran auf einer äußeren Funktionsschicht wie einer Reaktionsschicht angeordnet wird.

Eine wie oben beschrieben hergestellte Elektrodenverbundeinheit läßt sich auf vorteilhafte Weise im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle verwenden.

Eine Elektrode, auf welche eine Sperrschicht aufgesprüht wird, läßt sich auf vorteilhafte Weise als Gasdiffusions- oder Sauerstoffverzehrelektrode verwenden.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode zu schaffen, welche eine hohe Elektrodenleistung aufweist.

Diese Aufgabe wird bei einer Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht aufweist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf die Reaktionsschicht ein mittels eines aufgesprühten Pulvers hergestellte Sperrschicht angeordnet ist.

Durch das Aufsprühen einer Sperrschicht beispielsweise auf eine gewalzte Gasdiffusionselektrode läßt sich das Problem des Elektrolytdurchbruchs verhindern. Es muß aufgrund der Aufsprühung eines entsprechenden trockenen Pulvers auch kein Gewebe wie beispielsweise ein PTFE-Gewebe auf der Reaktionsschicht angeordnet werden, welches entsprechend kostspielig ist und die Herstellung erschwert. Zudem entstehen bei der Anordnung eines Gewebes auf der Gasdiffusionselektrode Haftungsprobleme, insbesondere beim Einsatz.

Durch solche erfindungsgemäße Elektroden haben sich um 100 % erhöhte Elektrodenleistungen ergeben.

Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn die Sperrschicht durch eine Mischung von Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material gebildet ist. Bei dem hydrophobierenden Material handelt es sich beispielsweise um PTFE.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn insbesondere bei diesem genannten Material die Sperrschicht eine Flächendichte im Bereich zwischen  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  und  $0,8 \text{ mg/cm}^2$  aufweist und diese Flächendichte insbesondere bei  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  liegt.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen einer solchen erfindungsgemäßen Elektrode wurden bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert.

Die nachfolgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele dient im Zusammenhang mit der Zeichnung der näheren Erläuterung der Erfindung. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Elektrodenverbundeinheit, wobei die Herstellung einer Elektroden-Membran-Einheit gezeigt ist;

Figur 2 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Elektrode, bei dem eine Gasdiffusionselektrode mit einer Sperrschicht versehen wird, und

Figur 3 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode mit Sperrschicht.

Bei einem ersten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem ersten Schritt beispielsweise in einer Messermühle eine Mischung aus Kohlenstoff und einem Bindemittel wie PTFE (Polytetrafluorethylen) hergestellt. Gegebenenfalls kann noch ein Porenbildner wie beispielsweise Amoniumhydrogencarbonat oder Zitronensäure hinzugegeben werden. In der Messermühle wird dabei die Partikelgröße insbesondere der Kohle gezielt eingestellt, so daß eine bestimmte mittlere Partikelgröße in der Mischung überwiegt.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Diese Mischung 8 wird einer Auftragseinrichtung 10 zugeführt, welche trichterförmig ausgebildet ist mit einer Zufuhröffnung 12 und einer Auftragsöffnung 14. Über letztere läßt sich die Mischung 8 auf einen Träger 16 aufbringen.

Der Träger 16 ist bandförmig und insbesondere als Trägernetz ausgebildet. Beispielsweise handelt es sich bei dem Träger 16 um ein Edeldstahlnetz, ein versilbertes Nickelnetz oder ein Titanetz.

Das Aufbringen der Mischung 8 auf den Träger 16 erfolgt in einem Kalandrier 18, welcher gegenläufige Walzen 20, 22 mit im wesentlichen parallelen Drehachsen aufweist. Deren Drehrichtungen sind dabei in dem Bereich, in dem die Mischung 8 aus der Auftragsöffnung 14 auf den Träger 16 trifft, im wesentlichen parallel zu der Fließrichtung der Mischung 8; die Mischung 8 wird auf den Träger 16 über die bezogen auf die Walzendrehung tangentielle Zuführung aufgewalzt.

Der Anpreßdruck der Walzen 20, 22 ist bei der Aufwalzung einstellbar, insbesondere dadurch, daß der Abstand der Drehachsen der beiden Walzen 20 und 22 einstellbar ist und/oder die Drehgeschwindigkeit der Walzen 20, 22 einstellbar ist.

Es kann auch vorgesehen sein, daß die Walzen 20, 22 beheizbar sind, um eine thermische Fixierung der Mischung 8 auf dem Träger 16 zu bewirken.

Über die Zusammensetzung der Mischung 8 und insbesondere über die Einstellung des Bindemittelgehalts in der Mischung und des Porenbildnergehalts, über die Einstellung der mittleren

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Partikelgröße in der Mischung 8 und über die Einstellung des Anpreßdruckes läßt sich gezielt eine Trägerstruktur 24 ausbilden, welche durch die auf den Träger 16 aufgewalzte Mischung 8 und eben den Träger 16 gebildet ist. Diese Trägerstruktur 24 kann dabei auch elektrolytabweisend wirken, wenn entsprechend ein hydrophobierendes Bindemittel wie PTFE eingesetzt wird und der Gehalt dieses hydrophobierenden Bindemittels in der Mischung entsprechend groß ist.

Die Trägerstruktur 24 läßt sich herstellen ohne Verwendung eines Kohlegewebes oder Kohlevlieses, so daß das Verfahren kostengünstig durchführbar ist.

In einem weiteren Schritt wird die Trägerstruktur 24 mit einer protonenleitenden Membran 26 verbunden.

Zwischen der protonenleitenden Membran 26 und der Trägerstruktur 24 wird dabei eine Reaktionsschicht angeordnet, welche katalytisch aktiv ist. Diese Reaktionsschicht wird vor der Verbindung aufgesprüht.

In Fig. 1 ist eine Variante einer Ausführungsform gezeigt, bei welcher mittels einer Sprühdüse 28 die Reaktionsschicht auf die Verbindungsseite 30 der Membran 26 zu der Trägerstruktur 24 hinweist. Es kann aber auch vorgesehen sein, daß die Reaktionsschicht auf die Trägerstruktur 24 aufgesprüht wird.

Mittels der Sprühdüse 28 wird ein trockenes Pulver auf die Membran 26 aufgesprüht, um eine dünne Reaktionsschicht zu

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

bilden. Bei dem Pulver kann es sich beispielsweise um kohlegeträgertes Platin mit Platin als katalytisch aktivem Material handeln.

Es kann weiterhin vorgesehen sein, daß insbesondere gleichzeitig mit dem Aufbringen der Reaktionsschicht auf die Verbindungsseite 30 der Membran 26 eine weitere Reaktionsschicht auf die der Verbindungsseite 30 gegenüberliegende Seite 32 der Membran 26 aufgebracht wird. Dazu ist beispielsweise eine Düse 34 vorgesehen. In Fig. 1 ist eine Variante gezeigt, bei der die Pulverstrahlen der beiden Sprühdüsen 28 und 34 entgegengerichtet sind und die Membran 26 durch diese Pulverstrahlen hindurchgeführt wird, um eben Reaktionsschichten gleichzeitig auf den beiden Seiten 30 und 32 der Membran 26 zu bilden.

Die Verbindung zwischen der Trägerstruktur 24 und der mit den Reaktionsschichten versehenen Membran 26 erfolgt in einem Kalandrier 36 mit gegenläufigen Walzen 38, 40. Die Walzen 38 und 40 sind insbesondere beheizt, um für eine thermische Fixierung der Reaktionsschichten an der Membran und auch für eine thermische Fixierung der Reaktionsschicht auf der Verbindungsseite 30 an der Trägerstruktur 24 zu sorgen.

Aus dem Kalandrier 36 tritt dann eine Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 heraus. Diese wird mit einer weiteren Trägerstruktur 44 versehen, welche grundsätzlich gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur 24, wobei die Seite 46 der Trägerstruktur 44 mit aufgewalztem Material der Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 zu auf dieser angeordnet wird, so daß eine Trägerseite 48 der Trägerstruktur 44 von der Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 abgewandt ist.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Zur Herstellung der Trägerstruktur 44 wird, wie anhand der Herstellung der Trägerstruktur 24 beschrieben, ein Träger 50 durch einen Kalandrier 52 geführt, wobei eine Mischung 54, welche insbesondere gleich zusammengesetzt ist wie die Mischung 8, über eine Auftragseinrichtung 56 dem Kalandrier 52 zugeführt wird.

Es ist insbesondere vorgesehen, daß bei dem Auftrag der Mischung 54 im wesentlichen die gleichen Bedingungen herrschen wie beim Auftrag der Mischung 8 auf den Träger 16, um eben eine gleiche Ausbildung der Trägerstrukturen 24 und 44 zu erhalten.

Die Trägerstruktur 24 wird dann mittels gegenläufiger Walzen 58, 60 auf die Trägerstruktur-Membran-Verbindung aufgewalzt. Dadurch erhält man eine Elektroden-Membran-Einheit, die beispielsweise in einer Brennstoffzelle einsetzbar ist (PEFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells).

Bei einem zweiten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, durch Aufwalzung einer Reaktionsschicht 64 auf einen Träger 66 eine Gasdiffusionselektrode (GDE) 68 hergestellt.

Zur Herstellung der Reaktionsschicht 64 dient ein katalytisches Pulver 70 aus einer Mischung eines elektrischen Materials, z.B. Kohlenstoff, eines Katalysatormaterials, z.B. Platin, und weiterer Additive. Diese Bestandteile werden in einer Messermühle zu dem Pulver 70 miteinander vermischt (in Fig. 2 nicht gezeigt).

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Über eine trichterförmige Auftragseinrichtung 72 wird das Pulver 70 insbesondere mittels Schwerkraftwirkung einem Kalandrier 74 mit einem gegenläufigen Walzenpaar 76, 78 zugeführt und dort die Reaktionsschicht 64 in einer vorgegebenen Dicke aufgewalzt. Dieses Verfahren und eine beispielhafte Zusammensetzung des Pulvers 70 sind in der DE 195 09 749 A1 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Auf die so hergestellte Gasdiffusionselektrode 68 wird auf die Reaktionsschicht 64 eine Sperrschicht 80 als Funktionsschicht aufgesprüht. Dazu sind eine oder mehrere Sprühdüsen 82 zum trockenen Aufsprühen eines Pulvermaterials zur Bildung einer dünnen Sperrschicht vorgesehen.

Bei dem Einsatz von Elektroden insbesondere in elektrolytischen Zellen mit flüssigen Elektrolyten wie beispielsweise in alkalischen Brennstoffzellen, Chlor-Alkali-Elektrolysezellen oder HCl-Elektrolysezellen besteht grundsätzlich das Problem, daß der Elektrolyt durchbrechen kann. Die Sperrschicht 80 verhindert solch einen Durchbruch. Dazu ist in das aufzusprühende Pulver 84 ein hydrophobierendes Material gemischt, wie beispielsweise PTFE. Das Trägermaterial des Pulvers 84 ist ein elektrisch leitendes Material und insbesondere Kohlenstoff.

Das Pulver 84 wird auf die Gasdiffusionselektrode 68 mit einer Flächendichte aufgebracht, die beispielsweise in der Größenordnung von  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  liegt. Durch das Aufbringen einer solchen Sperrschicht haben sich Elektrodenleistungen um 100 % steigern lassen im Vergleich zu einer gleich hergestellten aber sperrschichtfreien Gasdiffusionselektrode.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Der Träger 66 ist insbesondere als Trägerband oder Trägernetz ausgebildet. Ein Trägernetz ist beispielsweise aus Edelstahl, versilbertem Nickel oder Titan hergestellt. Im Falle, daß das Trägernetz 66 nicht leitend ist, wird mittels einer oder mehrerer Sprühdüsen 86 noch auf die der Reaktionsschicht 64 abgewandte Seite der Gasdiffusionselektrode 68 eine Kontaktschicht 88 aufgesprüht, welche insbesondere aus einer dem Pulver 84 entsprechenden Mischung hergestellt wird, das heißt, aus einer Kohlenstoff-PTFE-Mischung hergestellt wird. Damit wirkt die Kontaktschicht 88 dann gleichzeitig auch als Sperrschicht.

Die Sprühdüsen 82 und 86 können so räumlich versetzt zueinander angeordnet sein, daß zuerst die Reaktionsschicht 84 aufgesprüht wird und dann anschließend auf der Gegenseite der aufgewalzten Gasdiffusionselektroden 68 die Kontaktschicht 88. Es kann aber auch vorgesehen sein, daß die beiden Schichten 84 und 88 gleichzeitig aufgesprüht werden, beispielsweise indem die beiden Sprühdüsen 82 und 86 gegenüberliegend angeordnet sind.

Die Gasdiffusionselektrode 90 mit aufgesprühter Sperrschicht wird einem gegenläufigen Walzenpaar 92, 94 zugeführt, wobei die Walzen insbesondere beheizt sind, um für eine thermische Fixierung der Sperrschicht 80 (und gegebenenfalls der Kontaktschicht 88) an der Gasdiffusionselektrode zu sorgen.

Es kann in einem weiteren Schritt vorgesehen sein, daß zur Herstellung einer Verbundeinheit aus der Gasdiffusionselektrode 90 und einem Festelektrolyt, beispielsweise für eine

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

Brennstoffzelle, in dem Walzenpaar 92, 94 eine Membran 96 zugeführt wird und dort auf die Gasdiffusionselektrode 90 und zwar auf deren Sperrschicht 80 aufgewalzt wird. Die Herstellung solch einer Verbundeinheit ist in der DE 195 09 749 A1 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird eine erste Schicht aufgewalzt. Bei dem ersten Ausführungsbeispiel wird dabei die Trägerstruktur 24 gebildet und beim zweiten Ausführungsbeispiel die Gasdiffusionselektrode mit der Reaktionsschicht 64 als erster Schicht. Danach wird eine Elektrodenverbundeinheit oder eine Elektrode mit mindestens einer weiteren aufgesprühten Funktionsschicht versehen. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Aufwalzen und Aufsprühen von Schichten kann eine Funktionentrennung der Schichten stattfinden, wobei die Funktion der Schicht selber in dem Aufbringverfahren berücksichtigt wird.

Es brauchen dann keine Halbzeuge vorgesehen werden wie Backings, Sperrfolien, zweiten Elektroden oder dergleichen. Diese Halbzeuge sind zum Teil sehr teuer (wie Kohlegewebe oder Kohlevliese oder auch PTFE-Gewebe).

Durch das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich eine mehrschichtige Elektrode oder mehrschichtige Elektrodenverbundeinheit herstellen, bei der mittels des Herstellungsverfahrens sich die einzelnen Schichten in ihrer Funktionsweise optimieren lassen.

Bei einer erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode, welche in Fig. 3 gezeigt ist und die insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 hergestellt ist,

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

ist auf einem Träger 98, beispielsweise einem Edelstahlnetz, versilberten Nickelnetz oder Titannetz eine Reaktionsschicht 100 angeordnet, welche beispielsweise aufgewalzt wurde. Die Reaktionsschicht ist aus einer Mischung eines elektrisch leitenden Materials, z.B. Kohlenstoff, eines Katalysatormaterials, z.B. Platin, und eventuellen weiteren Additiven hergestellt.

Auf der Reaktionsschicht 100 ist eine dünne Sperrschicht 102 angeordnet, welche aufgesprüht wurde. Diese Sperrschicht dient zur Verhinderung eines Elektrolytdurchbruchs bei der Verwendung der Elektrode in einer elektrolytischen Zelle. Das Material der Sperrschicht 102 ist dabei an den elektrochemischen Reaktionen an der Elektrode nicht beteiligt. Dem mittels eines Pulver aufgesprühtem Materials zur Bildung der Sperrschicht 102 ist ein hydrophobierender Werkstoff wie PTFE zugesetzt, um eben die Sperrwirkung zu erzielen. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten, ist das aufgesprühte Pulver eine Mischung eines elektrisch leitenden Materials, z.B. Kohlenstoff, und eben dieses hydrophobierenden Materials. Die Flächendichte der Sperrschicht liegt dabei im Bereich zwischen ca.  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  und  $1 \text{ mg/cm}^2$  und insbesondere bei ca.  $0,6 \text{ mg/cm}^2$ .

Durch eine derart hergestellte Elektrode haben sich um 100 % verbesserte Elektrodenleistungen gegenüber einer nicht mit einer aufgesprühten Sperrschicht versehene Elektroden erhalten lassen.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

# P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit, bei dem eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver trocken aufgesprüht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwalzung mittels einer oder mehrerer beheizter Walzen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger als Trägernetz ausgebildet ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem metallisch leitenden Material hergestellt ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Edelstahl hergestellt ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus versilbertem Nickel hergestellt ist.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Titan hergestellt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger einen elektrisch nicht leitenden Werkstoff umfaßt, auf welchen eine leitende Kontaktschicht aufgebracht wird oder wurde.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Reaktionsschicht ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktionsschicht durch Aufsprühen eines kohlegetragerten Katalysatormaterials hergestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatormaterial Platin eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Sperrschicht ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung einer Sperrschicht ein Gemisch aus Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobierendes Material PTFE verwendet wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht eine Flächendichte im Bereich zwischen  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  und  $1 \text{ mg/cm}^2$  aufweist.
17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Trägerstruktur durch Aufwalzen von Kohlepulver auf einem Träger hergestellt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlepulver mit einem Bindemittel vermischt aufgewalzt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein hydrophobierendes Material verwendet wird.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel PTFE verwendet wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß dem aufzuwalzenden Material ein Porenbildner zugemischt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des aufzuwalzenden Materials und/oder die Partikelgröße darin und/oder ein Anpreßdruck beim Aufwalzen eingestellt wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerstruktur mit einer Membran verbunden wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerstruktur und/oder auf die Membran vor deren Verbindung eine Funktionsschicht aufgesprüht wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auf eine Verbindungsseite der Membran und eine gegenüberliegende Seite eine Funktionsschicht aufgesprüht wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Aufsprühung gleichzeitig erfolgt.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht eine Reaktionsschicht ist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran durch Aufwalzung erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Trägerstruktur-Membran-Verbindung eine weitere Trägerstruktur verbunden wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Trägerstruktur aufgewalzt wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

31. Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Trägerstruktur im wesentlichen gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Matrix verbunden wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Trägerstruktur im wesentlichen auf die gleiche Weise hergestellt wird wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektroden-Membran-Einheit für eine Brennstoffzelle gebildet wird.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht eine aufgewalzte Reaktionsschicht ist.
35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aufgewalzte Reaktionsschicht eine Sperrschicht aufgesprüht wird.
36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kontaktschicht auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgesprüht wird.
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß für die Kontaktschicht im wesentlichen das gleiche Material wie für die Sperrschicht verwendet wird.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht und die Kontaktschicht gleichzeitig aufgesprüht werden.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran auf einer äußeren Funktionsschicht angeordnet wird.
40. Verwendung einer gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32 hergestellten Elektrodenverbundeinheit in einer Brennstoffzelle.
41. Verwendung einer gemäß den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 oder 34 bis 39 hergestellten Elektrode als Gasdiffusionselektrode.
42. Verwendung einer gemäß den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 oder 34 bis 39 hergestellten Elektrode als Sauerstoffverzehrelektrode.
43. Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht (100) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Reaktionsschicht (100) eine mittels eines aufgesprühten Pulvers hergestellte Sperrschicht (102) angeordnet ist.
44. Elektrode nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (102) durch eine Mischung von Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material gebildet ist.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

45. Elektrode nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Material PTFE ist.
46. Elektrode nach einem der Ansprüche 43 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (102) eine Flächendichte im Bereich zwischen  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  und  $0,8 \text{ mg/cm}^2$  aufweist.

A 55 975 t  
7. März 2001  
t-241/201

## Z U S A M M E N F A S S U N G

Um ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit bereitzustellen, mit dem sich eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit auf einfache und insbesondere kostengünstige Weise herstellen läßt, wird vorgeschlagen, daß eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.

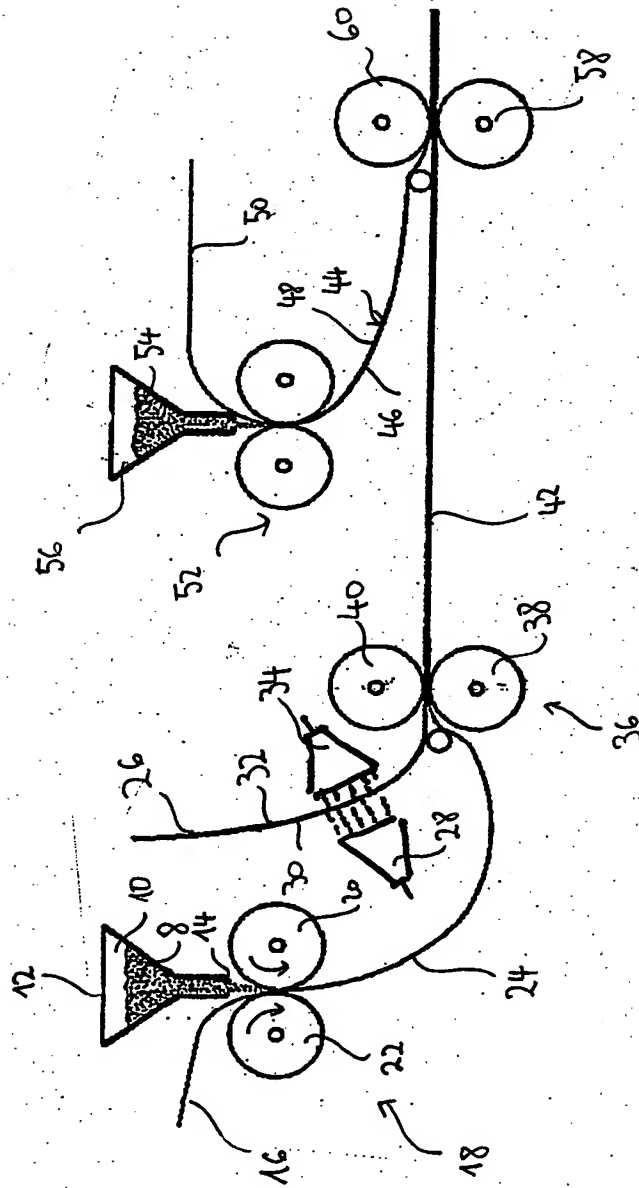


Fig. 1

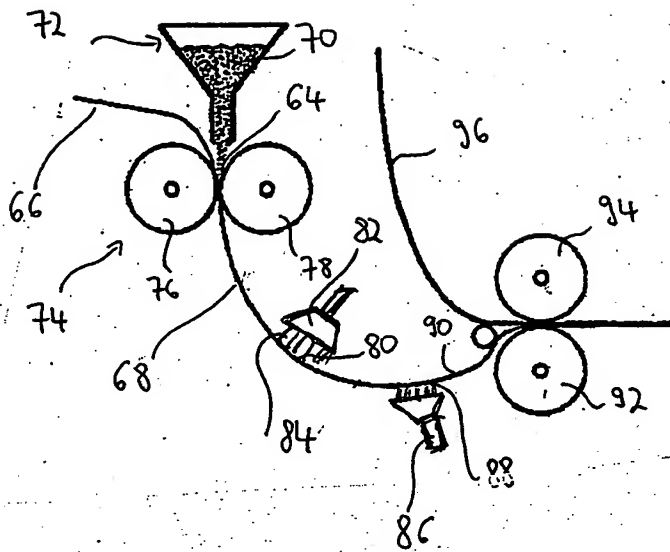


Fig. 2

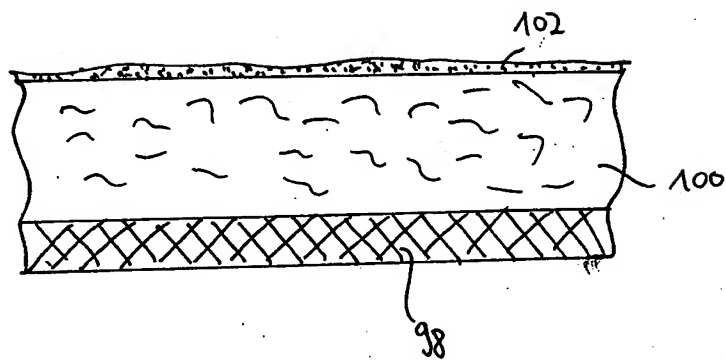


Fig. 3